









1) Family number: 12222990 (DE3912931 A1) |  |  | full-text | status | citations | |  | 

Title: Hemicyanine main-chain polymers, containing structural units of formula (I), where W, X, Y and Z are independently.....

Title:(2): HEMICYANINHAUPTKETTENPOLYMERE

Priority: DE19893912931 19890420 WO1990EP00547 19900406
[priority map](#)

Family:	Publication number	Publication date	Application number	Application date	Link
family explorer	DE3912931 A1	19901031	DE19893912931	19890420	 
	EP0427815 A1	19910522	EP19900905517	19900406	 
	JP3505598 T2	19911205	JP19900505606	19900406	 
	WO9013055 A1	19901101	WO1990EP00547	19900406	 

Assignee(s): MERCK PATENT GMBH.
 (std):

Inventor(s): DORSCH DIETER ; DORSCH DIETER DR ; RIEGER BERNHARD ; RIEGER BERNHARD DR
 (std):

Designated states: AT BE CH DE DK ES FR GB IT JP LU NL SE US

International class (IPC 8): C08G73/06 G02F1/361 (Advanced/Invention);
 C08G73/00 G02F1/35 (Core/Invention)

International class (IPC 1-7): C08G73/06 C09B69/10 C09K19/38 G02B1/04 G02B6/12 G02F1/19 G02F1/35 G02F1/39 G11B7/135 H01P5/00 H01S3/108

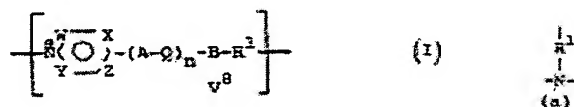
European class: C08G73/06E C08G73/06E1 C08G73/06E2 C08G73/06E3 G02F1/361F2

Cited documents: GB2201155, EP0015511,

Abstract:

Source: DE3912931A1 Hemicyanine main-chain polymers, containing structural units of formula (I), where W, X, Y and Z are independently C-R<2> or C-halogen, one or

two of the remainder W, X, Y or Z is/are also N; A is a single bond, -N=N-, -C=N-, -N=C-, -C(R<2>)=C(R<2>)- or -C=C-; Q is unsubstituted or mutually independently C1- to C6-alkyl halogen substituted 1,4-phenylene in which one or more CH groups may also be replaced by N; n is 0, 1, 2 or 3; B is (a), (6), -O- or -S-; R<1> is C1 to C18 alkylene in which one or two non-adjacent CH2 groups may also be replaced by -O-, -CO-O-, -O-CO-, -S- or -C(R<2>)=C(R<2>), R<2> is H or C1 to C6-alkyl; R<3> is C1 to C18 alkyl, in which one or two non-adjacent CH2 groups may also be replaced by CH-halogen, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -S- or -C(R<2>)=C(R<2>); and V<THETA> is a compatible anion, are eminently suitable as nonlinear optical media in optical components.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 39 12931 A1

21 Aktenzeichen: P 39 12 931.4
22 Anmeldetag: 20. 4. 89
43 Offenlegungstag: 31. 10. 90

51 Int. Cl. 5:
C08 G 73/06
C 09 B 69/10
G 02 F 1/35
// C09K 19/38,
G02F 1/19,1/39,
G02B 1/04,6/12,
G11B 7/12,7/135,
H01P 5/00,
H01S 3/108

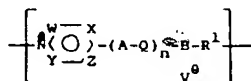
DE 3912931 A1

71 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Dorsch, Dieter, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Rieger,
Bernhard, Dr., 6115 Münster, DE

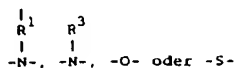
54 Hemicyaninhauptkettenpolymere

Hemicyaninhauptkettenpolymere, enthaltend Struktur-
einheiten der Formel I,



worin

W, X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander C-R² oder C-
Halogen,
einer oder zwei der Reste W, X, Y oder Z auch N,
A eine Einfachbindung, -N=N-, -C=N-, -N=C-,
-C(R²)=C(R²)- oder -C≡C-,
Q unsubstituiertes oder jeweils unabhängig voneinander
durch C₁- bis C₆-Alkyl oder Halogen substituiertes 1,4-Phenyl-
len, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N er-
setzt sein können,
n 0, 1, 2 oder 3
B



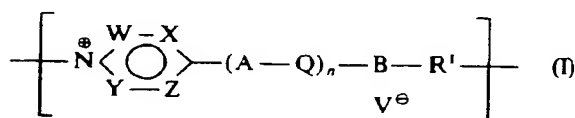
R¹ C₁- bis C₁₈-Alkylen, worin auch eine oder zwei nicht be-
nachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -S- oder
-C(R²)=C(R²) ersetzt sein können,

R² H oder C₁- bis C₆-Alkyl
R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, worin auch eine oder zwei nicht benach-
barte CH₂-Gruppen durch CH-Halogen, -O-, -CO-O-, -O-CO-,
-S- oder -C(R²)=C(R²)- ersetzt sein können und
V ein kompatibles Anion
bedeutet, eignen sich als nichtlinear optische Medien in
hervorragender Weise zur Verwendung in optischen Bau-
elementen.

DE 3912931 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Hemicyaninhauptkettenpolymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel I



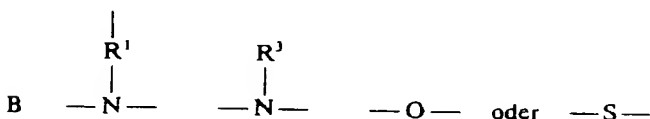
worin

W, X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander C—R² oder C-Halogen,

einer oder zwei der Reste W, X, Y oder Z auch N,

A eine Einfachbindung, —N=N—, —C(R²)=C(R²)—, —C=N—, —N=C— oder —C≡C—,

Q unsubstituiertes oder jeweils unabhängig voneinander durch C₁- bis C₆-Alkyl oder Halogen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, n 0, 1, 2 oder 3,



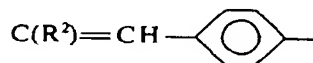
R¹ C₁- bis C₁₈-Alkyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch —O—, —CO—O—, —O—CO—, —S— oder —C(R²)=C(R²)— ersetzt sein können,

R² H oder C₁- bis C₆-Alkyl,

R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch CH-Halogen, —O—, —CO—O—, —O—CO—, —S— oder —C(R²)=C(R²)— ersetzt sein können, und

V[⊖] ein kompatibles Anion

bedeutet, mit der Maßgabe, daß im Falle (A—Q)_n gleich



und B gleich



das Polymer mindestens ein weiteres Strukturelement der Formel I mit B gleich



enthält,

ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymere sowie deren Verwendung als nichtlinear optische Medien.

Materialien, die nichtlinear optisches Verhalten zeigen, sind durch eine feldstärkeabhängige dielektrische Suszeptibilität gekennzeichnet. Diese Nichtlinearität der dielektrischen Suszeptibilität hat eine Reihe von Effekten zur Folge, die von großem anwendungstechnischen Interesse sind.

Die Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG) ist die Erzeugung von Licht, das, verglichen mit dem eingestrahnten Licht, die halbe Wellenlänge aufweist. Als elektrooptischer Effekt (Pockels-Effekt) wird die Änderung des Brechungsindex eines Materials mit einem angelegten elektrischen Feld bezeichnet; Methoden der Summen- und Differenzfrequenzmischung sowie der Frequenzteilung gestatten die kontinuierliche Abstimmung von Laserlicht.

Eine Vielzahl technischer Anwendungen resultiert aus den voranstehend angeführten Effekten. Elektrooptische Schalter, Koppler und Modulatoren sind Bauelemente für die optische Nachrichtentechnik, Frequenzverdoppler und parametrische Verstärker Elemente für die Lasertechnik. Diese Bereiche der Informationsverarbeitung und integrierten Optik stellen Einsatzgebiete für Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften 2. Ordnung dar.

Materialien mit elektrischen Suszeptibilitäten 3. Ordnung eignen sich zur Herstellung rein-optischer Schalter und damit zum Einsatz in rein-optischen Computern.

Polymere, die mit gelösten oder kovalent gebundenen NLO-Chromophoren versehen sind, erhalten in der Regel erst durch das Anlegen eines elektrischen Feldes im fluiden Zustand, wobei die NLO-Chromophore dipolar orientiert werden, eine nichtlineare Suszeptibilität 2. Ordnung ($\chi^{(2)}$). Die dipolare Orientierung wird durch Abkühlen unter die Glasempertur dauerhaft eingefroren. $\chi^{(2)}$ ist infolgedessen in erster Näherung proportional zur Konzentration der NLO-Chromophore, zur E-Feld-Stärke, zur Hyperpolarisierbarkeit β und zum Dipolmoment μ . Daher sind Verbindungen mit großen Dipolmomenten und gleichzeitig hohen β -Werten von bedeutendem Interesse. So sind bereits Merocyanine [z. B. I.R. Girling et al in Optics Comm. 55, 289 (1985)], Hemicyanine [z. B. D.J. Williams in Angw. Chem. 96, 637 (1984)], thermotrope Flüssigkristallpolymere mit Hemicyaninen (JP 62-2 38 538), Hemicyanine mit Betainstruktur [G.H. Cross et. al. in J. Opt. Soc. Am. B (Vol. 4, No. 6, June 1987)] oder Chinodimethansysteme (z. B. US 46 59 177) als nichtlinear optische Materialien untersucht worden.

Die Materialien zeigen einerseits teilweise noch unbefriedigende nichtlinear optische Eigenschaften, andererseits werden sie den an eine wirtschaftliche Verwendung als nichtlinear optische Medien gestellten Anforderungen nur unzureichend gerecht.

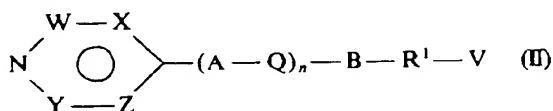
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue und stabile Polymere mit nichtlinear optischen Eigenschaften aufzufinden, die den Anforderungen an eine Verwendung als optische Medien gerecht werden.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Polymere gelöst.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß sich Polymere, die in ihrer Hauptkette Struktureinheiten der Formel I enthalten, in vorzüglicher Weise als nichtlinear optische Medien eignen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Hemicyaninhauptkettenpolymere, die in ihrer Hauptkette Struktureinheiten der Formel I enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, indem man Monomere der Formel II,



worin



bedeutet und die restlichen Definitionen der Formel I gelten, polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von Polymeren mit Struktureinheiten der Formel I als nichtlinear optische Medien.

Gegenstand der Erfindung sind schließlich nichtlinear optische Anordnungen, die Polymere mit Struktureinheiten der Formel I' enthalten und optische Bauelemente, die die erfindungsgemäßen Anordnungen enthalten.

Ähnliche Hauptkettenpolymere sind aus der DE 28 52 919 bekannt. Diese Erfindung betrifft polymere Verbindungen, unter anderem Polymere mit Hemicyaninstruktureinheiten, die jedoch insgesamt als Papierfarbstoffe verwendet werden.

Sofern nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist, gelten die folgenden Definitionen und bevorzugten Bedeutungen für beide Formeln I und II.

In den Formeln I und II bedeuten W, X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander CH, C-Alkyl ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) oder C-Halogen. $\text{C}_1 - \text{C}_6$ bedeutet demnach Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 2-Methylethyl, 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 2-Ethylpropyl oder 2-Ethylbutyl, Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Insbesondere bevorzugt sind Chlor und Brom, ferner auch Fluor. Einer oder zwei der Reste W, X, Y oder Z bedeuten auch N, vorzugsweise X und/oder Z.

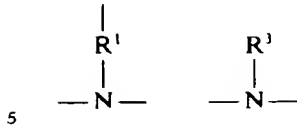
Der stickstoffhaltige Sechsring bedeutet dementsprechend vorzugsweise einen unsubstituierten oder substituierten Pyridin-, Pyrimidin- oder 1,3,5-Triazinring, insbesondere bevorzugt einen substituierten oder unsubstituierten Pyridinring.

A bedeutet jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise eine Einfachbindung oder $-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^2)-$. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Verbindungen, worin A $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$ bedeutet.

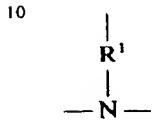
Q bedeutet jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise unsubstituiertes oder durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie zum Beispiel, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 2-Methylethyl, 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 2-Ethylpropyl oder 2-Ethylbutyl, und/oder durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine CH-Gruppe durch N ersetzt sein kann. Insbesondere bevorzugt bedeutet Q unsubstituiertes oder in angegebener bevorzugter Weise substituiertes 1,4-Phenyl. Ferner bevorzugt bedeutet Q Pyridin-2,5-diyl. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen A-Q einen Styrylrest bedeutet.

n bedeutet vorzugsweise 1, 2 oder 3.

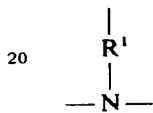
B (in der Formel I) bedeutet vorzugsweise



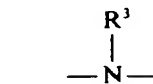
oder —O—. Somit können die Polymere verzweigt und unverzweigt sein. Verzweigte Polymere enthalten dann das Strukturelement



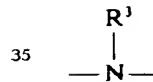
15 als Verzweigungsstelle. Sind die Polymere verzweigt, so enthalten sie vorzugsweise als Strukturelement B



und gegebenenfalls



30 Von den unverzweigten Polymeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die als Element B



oder —O— enthalten. Besonders bevorzugt sind auch verzweigte und unverzweigte Copolymere, die aus verschiedenen Monomeren der Formel II hergestellt werden. Von den Copolymeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die aus monomeren Aminen oder aus monomeren Ethern hergestellt werden.

R¹ bedeutet vorzugsweise einen Alkyl-, Oxaalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 12 C-Atomen.

Falls R¹ einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und bedeutet bevorzugt Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, ferner Methyl-, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen oder Dodecylen.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethylen), 2- (= Ethoxymethylen) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxypentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaocetyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R¹ einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch —CH=CH— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl-, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, -2- oder But-3-enyl, Pent-1-, -2-, -3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, -2-, -3-, -4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-, -8- oder Dec-9-enyl.

R² bedeutet vorzugsweise H oder jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere H, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und 2-Methylethyl.

R³ bedeutet vorzugsweise einen Alkyl-, Alkenyl- oder Oxaalkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen sowie einen Halogenalkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, worin vorzugsweise ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom mit den terminalen C-Atomen des Restes R³ verknüpft ist.

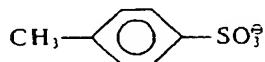
Falls R³ einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaocetyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R³ einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch —CH=CH— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl-, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, -2- oder But-3-enyl, Pent-1-, -2-, -3- oder Pent-

4-enyl, Hex-1-, -2-, -3-, -4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-, -8- oder Dec-9-enyl.

V^{\ominus} bedeutet ein kompatibles Anion, wie zum Beispiel ein Halogenid, Methoxysulfonat oder p-Toluolsulfonat. Insbesondere bevorzugt sind Cl^{\ominus} , $CH_3OSO_3^{\ominus}$,

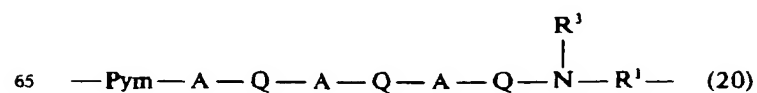
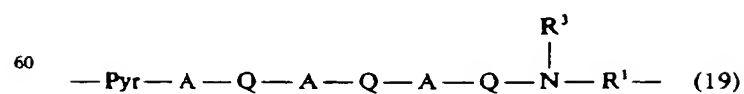
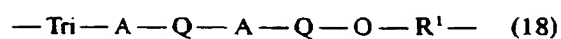
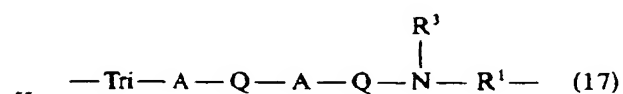
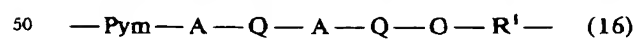
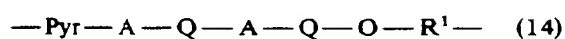
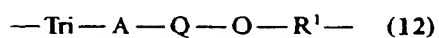
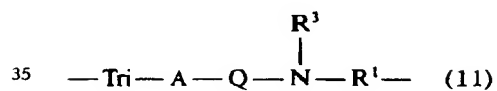
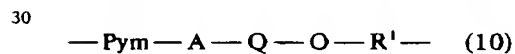
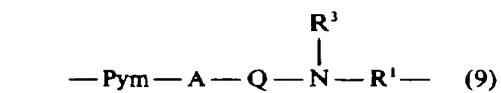
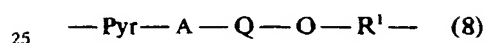
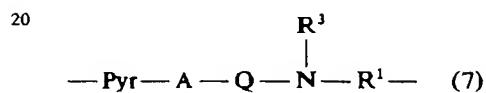
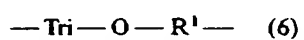
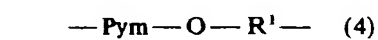
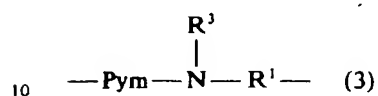
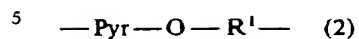
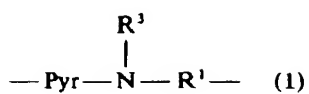


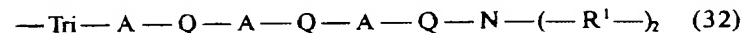
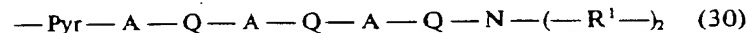
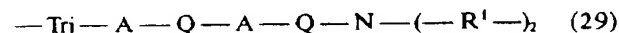
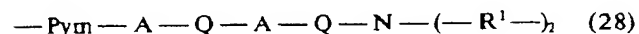
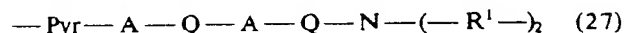
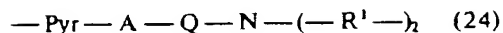
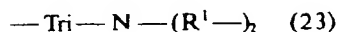
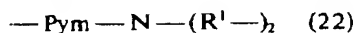
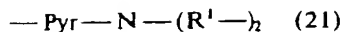
Br^{\ominus} , ferner I^{\ominus} .

Dementsprechend werden insbesondere diejenigen erfindungsgemäßen Hauptkettenpolymere, die Struktureinheiten der Formel I enthalten, bevorzugt als nichtlinear optische Medien verwendet, in denen W, X, Y, Z, A, Q, n, B, R^1 , R^2 , R^3 und V^{\ominus} die vorstehend genannten Bedeutungen besitzen.

Besonders bevorzugte Polymere sind diejenigen, bei denen die Struktureinheiten der Formel I den folgenden Teilformeln 1 bis 20 (unverzweigt) und 21 bis 32 (verzweigt) entsprechen.

Hier und im folgenden bedeutet der Einfachheit halber Pyr einen 1,4-Pyridinium-, Pym einen 1,4-Pyrimidinium- (X oder Z gleich N) und Tri einen 1,4-Triaziniumrest (X und Z gleich N), wobei diese Reste unsubstituiert oder vorzugsweise in einer der angegebenen bevorzugten Weise substituiert sind.





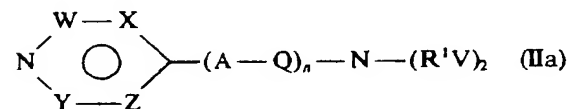
Von den unverzweigten Struktureinheiten sind insbesondere diejenigen der Teilformeln 1, 5, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 17 und 19 bevorzugt.

Insbesondere bevorzugt sind einerseits vollständig unverzweigte oder nur zu einem geringen Teil verzweigte, andererseits überwiegend verzweigte bis vollständig verzweigte erfindungsgemäße Polymere.

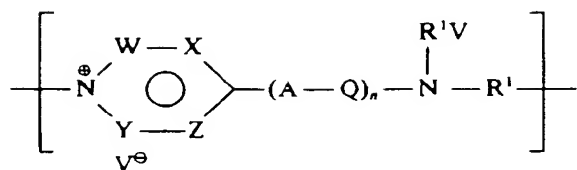
Die ganz besonders bevorzugten Polymere und Copolymere der Formel I sind mindestens teilweise verzweigt und enthalten vorzugsweise mindestens eine Struktureinheit ausgewählt aus den Teilformeln 21 bis 32. Diese Polymere lassen sich in bevorzugter Weise in der nichtlinearen Optik verwenden, da sie amorph sind. Lichtstreuende Effekte, wie sie bei kristallinen oder teilkristallinen Polymeren auftreten, beeinflussen die Verwendbarkeit der Materialien in der nichtlinearen Optik in nachteiliger Weise. Diese Effekte treten somit bei den bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren nicht oder nur in unerheblichem Maße auf.

Der Verzweigungsgrad ist bei Anwendung herkömmlicher Polymerisationstechniken statistisch und läßt sich durch den prozentualen Anteil an zur Verzweigung nicht befähigter Monomere variieren.

Somit enthält ein Homopolymer, hergestellt durch Polymerisation beispielsweise einer Verbindung der Formel IIa

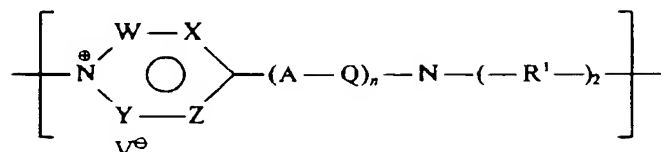


ein Gemisch aus den beiden Struktureinheiten Ia und Ib



(Ia)

(unverzweigt)



(Ib)

(verzweigt)

Durch Zugabe von Comonomeren der Formel II zu dieser Verbindung, die nicht zur Verzweigung befähigt sind, läßt sich somit der Verzweigungsgrad, bezogen auf das Copolymer, variieren.

Bei der Herstellung der gut löslichen, unverzweigten oder geringfügig verzweigten Polymere beträgt das Monomerenverhältnis (verzweigt : unverzweigt) vorzugsweise 0 : 100 bis 20 : 80, bei der Herstellung der schwerlöslichen bis unlöslichen Polymere, die stark oder vollständig verzweigt sind, vorzugsweise 100 : 0 bis 20 : 80, insbesondere 100 : 0 bis 50 : 50.

Der Polymerisationsgrad der erfindungsgemäßen Polymere beträgt vorzugsweise 8—1000, besonders bevorzugt 10—300.

Die Monomere der Formel II können nach Standardverfahren der Organischen Chemie hergestellt werden.

Die Reaktionsbedingungen können den Standardwerken der Präparativen Organischen Chemie entnommen werden, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; Organic Syntheses, J. Wiley, New York—London—Sydney, oder Heterocyclic Compounds, Bd. 14, J. Wiley, New York—London—Sydney.

Verbindungen der allgemeinen Formel II, in denen A $\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^2)$ bedeutet, können beispielsweise hergestellt werden, indem Alkylverbindungen mit einem entsprechenden Aldehyd oder Keton in an sich üblicher Weise kondensiert werden. Die Kondensation wird vorteilhafterweise unter Zusatz eines wasserentziehenden Mittels, wie beispielsweise Acetanhydrid, einer Base wie Ammoniak, Ethylamin, Piperidin, Pyridin oder eines Salzes wie Ammoniumacetat oder Piperidiniumacetat durchgeführt. Als zweckmäßig erweist sich auch der Zusatz eines inerten Lösungsmittels, wie z. B. Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen 0° und +250°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +150°C. Bei diesen Temperaturen sind die Reaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Stilbenderivate und Azastilbenderivate (ein Phenylrest im Stilbengerüst durch einen Pyridin-4-ylrest ersetzt) können z. B. durch Wittig-Reaktion oder auch durch Wittig-Horner-Reaktion aus entsprechenden aromatischen Aldehyden und entsprechenden Arylmethylphosphoniumsalzen oder -phosphonaten hergestellt werden.

C=N- oder N=N-Doppelbindungen sind durch analog ausgeführte Kondensationsreaktionen aus Aldehyden und primären Aminen bzw. Nitrosoverbindungen und primären Aminen in für den Fachmann bekannter Weise erhältlich.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Alkylsechsringazaverbindungen und Aldehyde bzw. Ketone sind bekannt oder können in Analogie zu den bekannten nach gebräuchlichen Methoden erhalten werden.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II setzt man ein (Hetero)arylhalogenid mit einem Olefin um in Gegenwart eines tertiären Amins und eines Palladiumkatalysators [vgl. R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979), 146]. Geeignete (Hetero)arylhalogenide sind beispielsweise Chloride, Bromide und Iodide, insbesondere Bromide. Die für das Gelingen der Kupplungsreaktion erforderlichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, eignen sich auch als Lösungsmittel. Als Palladiumkatalysatoren sind beispielsweise dessen Salze, insbesondere Pd(II)-acetat, mit organischen Phosphor(III)-Verbindungen, wie z. B. Triarylphosphanen geeignet. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und +150°, vorzugsweise zwischen etwa +20° und +100°C arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Nitrile wie Acetonitril oder Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol in Betracht. Die als Ausgangsstoffe eingesetzten (Hetero)arylhalogenide und Olefine sind vielfach im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Halogenierung entsprechender Stammverbindungen bzw. durch Eliminierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen oder Halogeniden.

Weiterhin können zur Kopplung von (Hetero)aromaten (Hetero)arylhalogenide mit (Hetero)arylzinnverbindungen und (Hetero)arylboronsäuren umgesetzt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionen unter Zusatz eines Katalysators, wie z. B. eines Palladium(O)-Komplexes in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen

bei hohen Temperaturen, z. B. in siedendem Xylol, unter Schutzgas durchgeführt.

Die Herstellung der Polymermaterialien erfolgt beispielsweise durch Erhitzen von Monomeren der Formel II in Substanz oder in Lösung.

Für die Ausnutzung der kubischen Nichtlinearitäten ($X^{(3)}$) kann das Polymermaterial ohne weitere Modifizierung eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen nichtlinear optischen Anordnungen können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Zum Beispiel kann man sie herstellen, indem man zunächst in einem inerten Lösungsmittel ein erfindungsgemäßes Polymer herstellt, dieses durch spin coating, Bestreichen, Bedrucken oder Tauchen auf eine Substratoberfläche, beispielsweise Glas, aufbringt und anschließend dipolar ausrichtet. Die Ausrichtung wird zweckmäßiger bei einer Temperatur, die in der Nähe der Glasübergangstemperatur des Polymers liegt, vorzugsweise mittels eines elektrischen Feldes, durchgeführt. Die Temperatur kann dabei sowohl oberhalb als auch unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen.

Weiterhin können die Monomere auch in Substanz, d. h. ohne Lösungsmittel, beispielsweise auf der Substratoberfläche polymerisiert werden. Erfolgt die Polymerisation in Substanz auf der Substratoberfläche, so kann wahlweise entweder nach der Polymerisation, wie erwähnt, dipolar orientiert werden oder die Polymerisation wird bereits bei angelegtem elektrischen Feld durchgeführt, wobei schon eine dipolare Orientierung eintritt.

Man kann aber auch die Polymerisation auf der Substratoberfläche so gestalten, daß man die Monomere aus der Gasphase auf die Oberfläche aufbringt, indem man die Versuchsbedingungen so wählt, daß die Monomere dabei gleichzeitig polymerisieren. Diese Methode ist generell bei Monomeren der Formel II von Vorteil, da sie mit der Oberfläche Wechselwirkungen aufgrund amphiphiler Eigenschaften eingehen. Der Pyridinstickstoff tritt dabei überwiegend mit der Oberfläche selektiv in Wechselwirkung, wobei eine insgesamt gleichsinnig orientierte erste Monomerschicht entsteht, so daß die anschließende Polymerisation so abläuft, daß das fertige Polymermaterial bereits eine dipolare Orientierung aufweist.

Weiterhin kann z. B. eine Glasoberfläche mit einem Silanisierungsreagens, etwa einem halogenierten Alkylalkoxysilan, vorbehandelt werden, so daß schließlich die erste Monomerschicht kovalent an das Substrat gebunden ist.

Erfindungsgemäße nichtlinear optische Anordnungen können auch durch sukzessives Aufbringen von Monoschichten von Monomeren nach der Langmuir-Blodgett-Technik mit anschließender Polymerisation hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich beispielsweise zur Verwendung in optischen Bauelementen. Sie können somit unter Ausnutzung des elektrooptischen Effektes oder zur Frequenzverdopplung und Frequenzmischung einerseits in Bulkmaterialien und andererseits in Wellenleiterstrukturen verwendet werden. Dabei können die Polymermaterialien gegebenenfalls selbst als Wellenleiter fungieren.

Sie eignen sich damit beispielsweise in Komponenten auf dem Gebiet der integrierten Optik, der Sensor- und Nachrichtentechnik, zur Frequenzverdopplung von Laserlicht, zur Herstellung von Richtkopplern, Schaltelementen, Modulatoren, parametrischen Verstärkern, Wellenleiterstrukturen, Lichtventilen sowie anderen, dem Fachmann bekannten optischen Bauelementen. Optische Bauelemente sind beispielsweise beschrieben in der EP 02 18 938.

Zur Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

a) 4-Brom-N,N-bis(3-hydroxypropyl)-anilin

Eine Lösung von 18,9 g (0,11 mol) 4-Bromanilin und 61,4 g (0,33 mol) 3-Iodpropanol in 100 ml 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wird mit 27,7 g (0,33 mol) Natriumhydrogencarbonat versetzt und 1 h auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit tert. Butylmethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Methanol 95 : 5 als Laufmittel chromatographiert, man erhält farblose Kristalle.

Analog wird hergestellt: 4-Brom-N,N-bis(6-hydroxyhexyl)-anilin (gelbliches Öl).

b) 4-(2-(4-Bis-(3-hydroxypropyl)-amino)-phenyl)-ethenyl-pyridin

Eine Lösung von 21,6 g (75 mmol) 4-Brom-N,N-bis-(3-hydroxypropyl)-anilin, 15,8 g (150 mmol) 4-Vinylpyridin, 7,6 g (75 mmol) Triethylamin, 168 mg (0,76 mmol) Palladium(II)-acetat und 457 mg (0,75 mmol) Tris-(o-tolyl)-phosphan in 80 ml Acetonitril wird 20 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt (Fp) von 200–202°C.

Analog wird hergestellt: 4-(2-(4-Bis-(6-hydroxyhexyl)-amino)-phenyl)-ethenyl-pyridin (gelbes Öl).

c) 4-(2-(4-Bis-(3-chlorpropyl)-amino)-phenyl)-ethenyl-pyridin

Ein Gemisch aus 9,3 g (29,8 mmol) 4-(2-(4-Bis-(3-hydroxypropyl)-amino)-phenyl)-ethenyl-pyridin und 20 ml Thionylchlorid wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Methanol 95 : 5 als Laufmittel chromatographiert. Man erhält gelbe Kristalle.

Analog wird hergestellt: 4-(2-(4-Bis-(6-chlorhexyl)-amino)-phenyl)-ethenyl-pyridin (gelbes Öl).

d) Polymerisation in Substanz bei angelegtem elektrischen Feld

Eine Probe von 4-(2-(4-Bis-(3-chlorpropyl)-amino)-phenyl)-ethenyl)-pyridin wird zwischen zwei mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Glasplatten 1 h auf 200°C erhitzt und abgekühlt. Während der gesamten Zeit wird ein elektrisches Feld von 10 V/µm angelegt. Bei transversaler Durchstrahlung des gebildeten Polymerfilms mit Licht von 1,06 µm Wellenlänge (Nd: YAG Laser) wird die Frequenz des Lichtes teilweise verdoppelt. Das gleiche Ergebnis wird im Falle der 6-Chlorhexylaminophenyl-Verbindung erzielt.

Beispiel 2

Polymerisation durch Gasphasendeposition

In einer Vakuumkammer, die auf 10⁻⁷ Torr evakuiert wird, befinden sich ein flaches Glasgefäß mit 200 mg 4-(2-(4-Bis-(3-chlorpropyl)-amino)-phenyl)-ethenyl)-pyridin und eine auf 200°C geheizte Glasplatte. Während 2 h bildet sich auf der Glasplatte ein dünner transparenter roter Polymerfilm. Bei transversaler Durchstrahlung mit Licht von 1,06 µm Wellenlänge (Nd: YAG Laser) wird die Frequenz des Lichtes teilweise verdoppelt.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2, die Glasplatte wird jedoch wie folgt vorbehandelt: Eintauchen in eine 5%ige Lösung von Chlorpropyltrimethoxysilan in Methanol, anschließend 30minütiges Erhitzen auf 120°C. Es wurde ebenfalls effiziente Frequenzverdopplung beobachtet.

Beispiel 4

a) 4-Bromphenyl-6-hydroxyhexyl-ether

Eine Lösung von 32,6 g (0,188 mol) 4-Bromphenol und 30,9 g (0,226 mol) 6-Chlorhexanol in 200 ml Aceton wird mit 62,5 g (0,452 mol) Kaliumcarbonat und 2 mg Kaliumiodid versetzt und 5 Tage zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt (Kp) von 145°C/0,1 Torr.

b) 4-(2-(4-(6-Hydroxyhexyloxy)-phenyl)-ethenyl)-pyridin

Eine Lösung von 10 g (36,6 mmol) 4-Bromphenyl-6-hydroxyhexyl-ether, 7,7 g (73,2 mmol) Vinylpyridin, 3,7 g Triethylamin (36,6 mmol), 82 mg Palladium(II)-acetat und 223 mg Tris-(o-tolyl)-phosphan in 30 ml

c) 4-(2-(4-(6-Chlorhexyloxy)-phenyl)-ethenyl)-pyridin

Ein Gemisch aus 1,49 g (5 mmol) 4-(2-(4-(6-Hydroxyhexyloxy)-phenyl)-ethenyl)-pyridin und 7 ml Thionylchlorid wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird auf Eis gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Ethylacetat 8:2 chromatographiert. Man erhält gelbe Kristalle, Fp: 82–83°C.

d) Polymerisation in Substanz bei angelegtem elektrischen Feld

An eine Schmelze von 4-(2-(4-(6-Chlorhexyloxy)-phenyl)-ethenyl)-pyridin, die sich zwischen zwei mit Indium-Zinn-Oxid beschichteten Glasplatten befindet, wird ein elektrisches Feld von 10 V/µm angelegt. Man erhitzt 2 h auf 200°C und kühlt bei angelegtem E-Feld auf Raumtemperatur ab. Man erhält ein Polymer, welches bei Durchstrahlung mit Licht eines Nd: YAG-Lasers die Frequenz dieses Lichtes teilweise verdoppelt.

Beispiel 5

a) N-Hexyl-4-bromanilin

Eine Lösung von 60,0 g (349 mmol) 4-Bromanilin und 69,0 g (418 mmol) 1-Bromhexan in 100 ml N-Methylpyrrolidin-2-on (NMP) wird mit 35,1 g (418 mmol) Natriumhydrogencarbonat versetzt und 18 h auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei einem Druck von 0,01 Torr destilliert (Kp: 125°C). Das Destillat wird aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

b) N-Hexyl-N-(3-hydroxypropyl)-4-bromanilin

Eine Lösung von 35,9 g (140 mmol) N-Hexyl-4-bromanilin und 26,0 g (140 mmol) 4-Iodpropanol in 50 ml NMP wird mit 11,8 g (140 mmol) Natriumhydrogencarbonat versetzt und 5 h auf 100°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen und mit tert. Butylmethylether extrahiert. Die organische Phase wird über

Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Methanol 95 : 5 als Laufmittel chromatographiert. Man erhält eine gelbliche Flüssigkeit.

c) 4-(2-(N-Hexyl-N-(3-hydroxypropyl)-4-aminophenyl)-ethenyl)-pyridin

Eine Lösung von 12,0 g (38,2 mmol) N-Hexyl-N-(3-hydroxypropyl)-4-bromanilin, 8,03 g (76,4 mmol) 4-Vinylpyridin, 3,87 g (38,2 mmol) Triethylamin, 86 mg (0,38 mmol) Palladium(II)acetat und 233 mg (0,77 mmol) Tris-2-tolyl-phosphan in 35 ml Acetonitril wird 18 h auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit tert-Butylmethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Methanol 95 : 5 als Laufmittel chromatographiert. Man erhält ein gelbes Öl.

d) 4-(2-(N-(3-Chlorpropyl)-N-hexyl-4-aminophenyl)-ethenyl)-pyridin

Zu 11,0 g (32,6 mmol) 4-(2-(N-Hexyl-N-(3-hydroxypropyl)-4-aminophenyl)-ethenyl)-pyridin werden unter Eiskühlung 55 ml Thionylchlorid langsam zugetropft und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird auf Eis gegossen, mit 32%iger Natronlauge alkalisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Ethylacetat 7 : 3 chromatographiert. Man erhält ein gelbes Öl.

e) Copolymerisation und anschließende dipolare Ausrichtung

Eine Lösung von 4,00 g (11,2 mmol) 4-(2-(N-(3-Chlorpropyl)-N-hexyl-4-aminophenyl)-ethenyl)-pyridin und 975 mg (2,80 mmol) 4-(2-(4-Bis-(3-chlorpropyl)-amino)-phenyl)-ethenyl-pyridin (1c) in 15 ml NMP wird 1 h auf 200°C erhitzt.

Die Lösung wird gefiltert (Filter mit Porendurchmesser 2 µm), um Staubpartikel zu entfernen.

Eine mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichtete Glasplatte (4 cm × 4 cm, Dicke: 1,1 mm) wird in neutraler Seifenlösung (Extran, Fa. Merck) im Ultraschall für 10 Minuten gereinigt, anschließend in zweifach destilliertem Wasser gespült und mit Isopropanol nachgespült. Die Polymerlösung wird auf diese Glasplatte aufgeschleudert (1000 U/min), anschließend im Vakuum bei 100°C für 4 Stunden getrocknet. Die Filmdicke beträgt etwa 1,3 µm. Auf diesen Film wird eine semitransparente Goldelektrode aufgedampft.

Der Film wird im Vakuumofen auf 140°C erhitzt; daraufhin wird eine Gleichspannung von 100 V für 10 Minuten bei 150°C angelegt. Im elektrischen Feld wird die Probe mit 1°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend das Feld abgeschaltet.

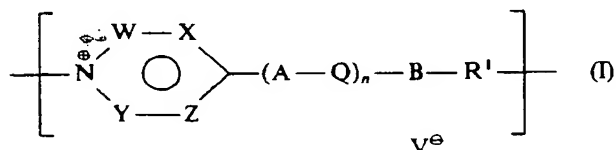
Schließlich wird der Film in den Strahlengang eines Nd: YAG Lasers ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, Pulsdauer 7 nsec, Pulsenergie 0,5 mJ, 50°-Winkel zur Filmoberfläche) gestellt. Das Licht wird teilweise frequenzverdoppelt.

Beispiel 6

Es wird ein optisches Bauelement, wie von Lytel et al. in Proc. SPIE, Vol. 824, S. 152 (1988), beschrieben, mit dem Copolymer 5d (spin coating) hergestellt. Das Material zeigt hervorragende Wellenleitungseigenschaften.

Patentansprüche

1. Hemicyaninhauptkettenpolymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel I,



worin

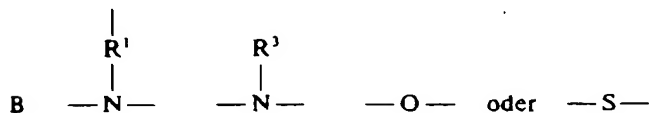
W, X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander C—R² oder C-Halogen,

einer oder zwei der Reste W, X, Y oder Z auch N,

A eine Einfachbindung, —N=N—, —C=N—, —N=C—, —C(R²)=C(R²)— oder —C≡C—,

Q unsubstituiertes oder jeweils unabhängig voneinander durch C₁- bis C₆-Alkyl oder Halogen substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

n 0, 1, 2 oder 3,



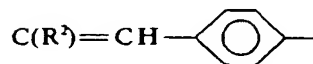
R^1 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-S-$ oder $-C(R^2)=C(R^2)-$ ersetzt sein können,

R^2 H oder C_1 - bis C_6 -Alkyl,

R^3 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch CH-Halogen, $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-S-$ oder $-C(R^2)=C(R^2)-$ ersetzt sein können, und

V^\ominus ein kompatibles Anion

bedeutet, mit der Maßgabe, daß im Falle $(A-Q)_n$ gleich



und B gleich

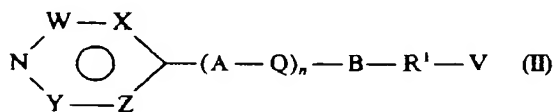


das Polymer mindestens eine weitere Struktureinheit der Formel I mit B gleich



enthält.

2. Verfahren zur Herstellung von Polymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere der Formel II

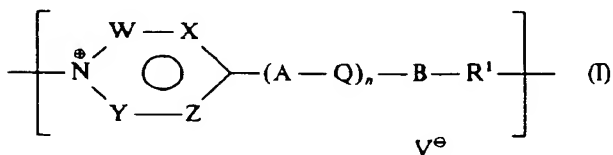


worin



bedeutet und die restlichen Definitionen der Formel I gelten, polymerisiert.

3. Verwendung von Polymeren, enthaltend Struktureinheiten der Formel I



worin

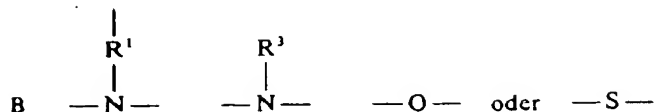
W, X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander C- R^2 oder C-Halogen,

einer oder zwei der Reste W, X, Y oder Z auch N,

A eine Einfachbindung, $-N=N-$, $-C=N-$, $-N=C-$, $-C(R^2)=C(R^2)-$ oder $-C\equiv C-$,

Q unsubstituiertes oder jeweils unabhängig voneinander durch C_1 - bis C_6 -Alkyl oder Halogen substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine oder mehrere CH -Gruppen durch N ersetzt sein können,

n 0, 1, 2 oder 3,



5

R¹ C₁- bis C₁₈-Alkylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch —O—, —CO—, —O—CO—, —S— oder —C(R²)=C(R²)— ersetzt sein können,

R² H oder C₁- bis C₆-Alkyl,

R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch CH-Halogen, —O—, —CO—O—, —O—CO—, —S— oder —C(R²)=C(R²)— ersetzt sein können, und

10

V[⊖] ein kompatibles Anion

bedeutet, als nichtlinear optische Medien.

4. Nichtlinear optische Anordnungen, enthaltend Polymere mit Struktureinheiten der Formel I.

5. Verwendung von nichtlinear optischen Anordnungen nach Anspruch 4 in optischen Bauelemente.

15

6. Optisches Bauelement, enthaltend nichtlinear optische Anordnungen nach Anspruch 4.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

39-45